

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-232278

(43)Date of publication of application : 20.08.1992

(51)Int.Cl. C23C 18/31

(21)Application number : 03-209003 **(71)Applicant :** INTERNATL BUSINESS MACH
CORP <IBM>**(22)Date of filing :** 21.08.1991 **(72)Inventor :** BICKFORD HARRY R
CANFIELD DENNIS A
GRAHAM ARTHUR E
TISDALE STEPHEN L
VIEHBECK ALFRED

(30)Priority**Priority number :** 90 614669 **Priority date :** 13.11.1990 **Priority country :** US

(54) TREATMENT OF BASE BODY SURFACE FOR ELECTROLESS PLATING**(57)Abstract:**

PURPOSE: To increase the speed of activity at the time of providing a catalyst surface to permit the provision patterned conductive layers on the surface of a dielectric material by conditioning this material.

CONSTITUTION: The dielectric base body is subjected to the conditioning for later electroless plating thereon by bringing the base body into contact with a catalyst metal salt and/or metal complex liquid, then with a reducing agent, then or electroless metal plating bath and, in succession, bringing the base body into contact with a second catalyst metal salt and/or metal complex liquid to effect an ion exchange. Further, the base body of the dielectric material contg. metallic particles therein is obtd. and is brought into contact with the catalyst metal salt to effect the ion exchange. This dielectric base body is subjected to the conditioning for the electroless plating thereon.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-232278

(43) 公開日 平成4年(1992) 8月20日

(51) Int.Cl.⁵

C 2 3 C 18/31

識別記号

庁内整理番号

8414-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数26(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-209003

(22) 出願日 平成3年(1991) 8月21日

(31) 優先権主張番号 6 1 4 6 6 9

(32) 優先日 1990年11月13日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州アーモンク (番地なし)

(72) 発明者 ハリー・ランドル・ピックフォード

アメリカ合衆国ニューヨーク州10562、オシニング、シャールウッドアベニュー57

(74) 代理人 弁理士 頓宮 孝一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基体上への無電解めっきのための基体のコンディショニング

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 誘電体材料をコンディショニングして、表面にパターン化した導電層を備えることを許容する触媒表面を提供する際、その活性化の速度を増大させる。

【構成】 誘電性基体を触媒金属塩および／又は金属錯体液、次いで還元剤次いで無電解金属めっき浴と接触させ、続いて第2の触媒金属塩および／又は金属錯体液と接触させてイオン交換を行い、後の基体上の無電解めっきのためにコンディショニングする。さらに金属粒子をその中に含む誘電性材料の基体を得、そして触媒金属塩と接触させてイオン交換を行い誘電性基体にその上の無電解めっきのためコンディショニングを行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電性基材材料の少なくとも1つの表面を前記表面に導電性金属の無電解めっきのためコンディショニングする方法であって、前記方法は前記少なくとも1つの表面を触媒金属塩又は金属錯体溶液又はその両方と接触させ、前記少なくとも1つの表面を還元剤と接触させて金属カチオンを0価の金属に還元し、無電解金属めっき浴で前記金属を0価の酸化状態で前記少なくとも1つの表面上に析出させ、及び前記少なくとも1つの表面を第2の触媒金属塩又は金属錯体又はその両方と接触させ、それにより前記第2の触媒金属塩又は金属錯体又はその両方の金属カチオンが0価の酸化状態の前記金属とイオン交換を行うことからなる誘電性基材材料の少なくとも1つの表面をコンディショニングする方法。

【請求項2】 少なくとも1つの表面をアミド溶液に30秒〜10分間さらした後、触媒金属塩又は金属錯体溶液又はその両方と接触させる請求項1記載の方法。

【請求項3】 アミドがN,N-ジメチルホルムアミド溶液である請求項2記載の方法。

【請求項4】 触媒金属塩又は金属錯体溶液又はその両方の少なくとも約0.1mMを含む組成物を少なくとも1つの表面と接触させる請求項1記載の方法。

【請求項5】 組成物が約0.5〜約5mMの触媒金属塩又は金属錯体塩又はその両方を含む請求項4記載の方法。

【請求項6】 金属塩又は金属錯体が貴金属塩又は金属錯体である請求項1記載の方法。

【請求項7】 触媒金属塩又は金属錯体がパラジウム、白金、ルテニウム、銀、銅、ニッケル、コバルト又は金イオンを含む請求項1記載の方法。

【請求項8】 塩が塩化パラジウムである請求項7記載の方法。

【請求項9】 少なくとも1つの表面を還元剤及び無電解金属浴と同時に接触させる請求項1記載の方法。

【請求項10】 還元剤がホウ水素化物、アミンボラン、次亜リン酸塩又はヒドラジンである請求項1記載の方法。

【請求項11】 還元剤がホルムアルデヒドである請求項1記載の方法。

【請求項12】 還元剤がアニオン状態の有機化合物である請求項1記載の方法。

【請求項13】 還元剤がアニオン状態の有機化合物のアルカリ金属錯体である請求項1記載の方法。

【請求項14】 金属めっき浴が銅めっき浴である請求項1記載の方法。

【請求項15】 めっき浴がニッケル、銅、コバルト、パラジウム、金及び銀めっき浴からなる群より選ばれる請求項1記載の方法。

【請求項16】 第2触媒金属塩がパラジウムイオンを含む請求項1記載の方法。

【請求項17】 誘電性基材の少なくとも1つの表面を前記表面に導電性金属上の無電解めっきのためコンディショニングする方法であって、前記方法は金属粒子をその中に含む誘電性基材の基体を得、前記金属粒子を含む基体の少なくとも1つの表面を触媒金属塩と接触させ、それにより前記少なくとも1つの表面上で前記触媒金属塩のカチオンを前記金属粒子とイオン交換を行い前記カチオンの0価の原子として金属を析出させることからなる誘電性基材の少なくとも1つの表面をコンディショニングする方法。

【請求項18】 金属粒子が銅を含む請求項17記載の方法。

【請求項19】 金属塩又は金属錯体が貴金属塩又は金属錯体である請求項17の方法。

【請求項20】 金属塩が塩化パラジウムである請求項17記載の方法。

【請求項21】 基体を金属塩と接触させた後さらに酸性化した水ですすぐことを含む請求項17記載の方法。

【請求項22】 基体を金属塩と接触させた後さらに無電解めっき浴と接触させることを含む請求項17記載の方法。

【請求項23】 誘電性基材材料の少なくとも1つの表面を前記表面に導電性金属パターンの無電解めっきのためコンディショニングする方法であって、前記方法は前記少なくとも1つの表面を触媒金属塩又は金属錯体溶液又はその両方と接触させ、前記少なくとも1つの表面を還元剤と接触させて金属カチオンを0価の金属に還元し、次いで、永久レジスト材料を表面に適用して基体の上にパターン化した層を形成させ、次いで、パターン化したレジスト層を有する前記少なくとも1つの表面を無電解金属めっき浴と接触させて前記少なくとも1つの表面のレジスト材料によって被覆されていない領域の上に0価の酸化状態の前記金属を析出させることからなる誘電性基材材料の少なくとも1つの表面をコンディショニングする方法。

【請求項24】 さらに表面に永久レジスト材料を適用して少なくとも1つの表面にパターン化した層を形成させ、次いで無電解金属めっき浴と接触させて前記少なくとも1つの表面上のレジスト材料によって被覆されていない領域の上に0価の酸化状態の前記金属を析出させることを含む請求項1記載の方法。

【請求項25】 さらに表面に非永久レジスト材料を適用し、次いで無電解めっきのあと非永久レジスト材料を除去することを含む請求項24記載の方法。

【請求項26】 誘電性基材材料の少なくとも1つの表面を前記表面に導電性金属パターンの無電解めっきのためコンディショニングする方法であって、前記方法は前記少なくとも1つの表面を触媒金属塩又は金属錯体溶液と接触させ、次いでレジスト材料を表面に適用して前記少なくとも1つの表面にパターン化した層を形成させ、

次いで前記少なくとも1つの表面を還元剤と接触させて金属を還元し、次いでパターン化したレジスト層を有する少なくとも1つの表面を無電解金属めっき浴と接触させて前記少なくとも1つの表面上のレジストにより被覆されていない領域の上に0価の酸化状態の金属を析出させることからなる誘電性基体材料の少なくとも1つの表面をコンディショニングする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は誘電性材料のコンディショニングに関し、そして特にその上に導電性金属の無電解析出のための基体を準備するための誘電性基体の処理に関する。このコンディショニングは基体の穴の中及び／又は基体の大きな表面上でも行うことができる。本発明は、プリント回路基板及びプリント回路カードの製造に関して特に応用性が見られる。本発明のさらに別の目的は、その上に材料のパターン層を置くことができ、次いで選択的な又はパターン化した又は完全な構成の無電解金属析出を行わせ、表面にパターン化した導電層を備えることを許容する触媒表面を提供することである。

【0002】プリント回路カード及び基板の製造においては、基体として誘電性材料が使用される。導電性回路パターンは基体の主要な表面の一方又は両方に備えられる。

【0003】導電性パターンは種々な既知の技術を用いて基体の表面上に形成させることができる。これらの既知の技術は銅の層をエッチングし所望の回路パターンを形成させるサブトラクティブ法、銅を基体の表面上に無電解的に直接望ましいパターンにめっきするEDB（無電解直接結合）法、望ましい回路パターンをはくり可能な銅の薄層からめっきするピールアパート法がある。これらの技術はいずれも層間の接続がめっきされた貫通孔によりなされる。そのような孔をめっきするには銅が誘電性基体上に（孔の壁の上に）直接めっきされなければならない。さらにEDB法を使用する場合、基体の表面に直接めっきしなければならない。

【0004】誘電性基体は非導電性であるので、基体（基体の孔の壁の上又は主要な表面）をめっきするためには、例えば無電解めっきを使用する場合基体上に金属を析出させる前に種付けをするか、触媒化するかなければならない。

【0005】基体を触媒化するためのさらに広く使用されている手段には、塩化第一スズ増感性溶液及び塩化パラジウム活性剤を使用して金属パラジウム粒子の層を形成させる方法がある。例えば、誘電性基体を触媒化する方法は米国特許No. 3,011,920に例示されており、これには最初に基体をコロイド金属の溶液で処理することにより基体を増感させ、溶液を用いて処理を加速し、増感させた誘電基体上のコロイドから触媒化されていない材料を除去し、次いで増感させた基体の上に金属コーティングを無電解的に析出させることを含み、例え

ば銅塩と還元剤の溶液から銅を析出させる方法がある。

【0006】また、例えば米国特許3,009,608に提案されているように、誘電性基体はパラジウム金属のような“コンダクティベーター”タイプの金属粒子の薄層を誘電性基体上にセミコロイド溶液から析出させ、導電化したベースの上に導電性金属で電解めっきを可能にする導電性ベースを備えさせることにより前処理することができる。

【0007】別の技術には、米国特許4,066,809に述べられているように、“三重種付け（triple seeding）法”と呼ばれる技術がある。この技術は、好ましくは米国特許4,066,809中に開示されており、誘電性材料の表面を水性塩化第一スズ増感溶液に接触させ、次いで誘電性材料の表面を水性の塩化パラジウム活性剤溶液に接触させ、そして続いて誘電性材料の表面を水性の塩化パラジウム／塩化第一スズ／塩酸の種付け浴に接触させることを含む。

【0008】前記の検討した方法は多くの従来技術分野の応用において非導電性の誘電性基体上に導電性材料の薄層を無電解又は電解めっきすることに関して満足のいくものであった。しかしながらそのような工程はその次の金属コーティングにおいて、望んだような連続的な方法で所望のすべての位置に常にコーティングできるという結果にならない。さらに多くの従来の方法は浴のコンディショニングに過剰の保持時間を必要とするので、めっき工程の処理量を減少させることになる。

【0009】他の方法は触媒の析出及び無電解めっきの前に特別な表面処理又は、表面をざらざらにすることを含む。ほかにめっきされた金属と基体との間の接着性の一層の改善が望まれる。さらに無電解析出工程を通じて、基体表面上にパターン化した導電性金属層を、十分に積み重ねるか又は全体に付加する様式で析出させる手段を有することが望まれる。

【0010】

【発明の要約】本発明は後の無電解めっきのための誘電性材料の種付けまたは活性化の速度において効率の増加をもたらすものである。これは、次に導電性金属の改善されたそしてより信頼性のある無電解めっきを結果として生ずる。改善された工程により後に無電解金属めっき浴から析出する金属の連続性が改善される。本発明の方法は酸化還元交換反応を利用する。特に本発明の一態様によれば、誘電性基体材料の少なくとも1つの表面が、それを触媒金属塩又は金属錯体と接触させることによりその上に導電性金属の無電解めっきするためのコンディショニングがなされる。次いで触媒金属塩又は錯体で被覆した表面を還元剤及び無電解金属めっき浴と接触させる。還元剤は触媒金属塩または錯体の金属カチオンを0価の金属に還元する。無電解金属めっき浴は0価の酸化状態で基体上に金属を析出させる。そしてコートされた表面を第2の触媒金属塩または錯体と接触させる。第2

の触媒金属塩または錯体は0価の酸化状態の金属とイオン交換を行う。第2の触媒金属塩又は錯体は最初の触媒金属塩もしくは錯体とは同じ材料であることも、又は異なった金属塩であることも可能である。

【0011】本発明の別の態様によると、金属粒子をその中に含む誘電性材料の基体を触媒金属塩又は金属錯体と接触させる。触媒金属塩又は錯体は金属粒子とイオン交換を行い、それにより基体表面上にカチオンの0価の原子として金属を析出させる。

【0012】本発明の他の態様によれば、誘電体基体は非電氣的に連続な方法で0価の状態の触媒金属析出物または触媒金属粒子を用いてコンディショニングされる。そしてフォトリソ、はんだマスク又は永久遮蔽可能なもしくは感光性の材料のような材料のパターン化した層であって、前記パターン化した層には望ましい回路パターン、のネガ型のイメージが形成されているそれを表面に適用し、それにより無電解金属めっきを露出された触媒化された基体表面のこれらの領域の上に析出させることができる。

【0013】本発明のさらに別の態様は完全に付加的な無電解金属化のため材料のパターン化した層（例えば永久レジスト）は除去する必要なしに電氣的に絶縁された導電性領域を確保する。すなわち、触媒金属析出物は永久レジスト層下に残ることができ、電氣的に導電性ではなく、漏電を引き起こすこともなく、そしてデバイスの作動に有害な影響を及ぼすことなく通常の温度/湿度/バイアス試験に耐えて残る。

【0014】〔本発明遂行のための最良の及び種々の態様〕本発明の方法は、幅広い様々の誘電性(非導電性)基体の処理又はコンディショニングに応用可能である。従来の技術分野に記載されている誘電体は熱可塑性及び熱硬化性樹脂並びにガラスを含み、本発明により処理することができる。

【0015】典型的な熱硬化性ポリマー材料には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂を基材とする材料及びポリアミドが含まれる。誘電性材料は充てん剤及び/又は補強剤例えばガラスを充てんしたエポキシ樹脂又はフェノール樹脂ベース材料を含むポリマーの成形された製品であることができる。いくつかのフェノール樹脂タイプの材料の例には、フェノール、レゾルシノール及びクレゾールのコポリマーが含まれる。いくつかの適当な熱硬化性ポリマー材料の例としてはポリイミド、ポリエーテルイミド；フッ素化されたポリマー材料例えばポリテトラフルオロエチレン及びトリフルオロモノクロロエチレンのポリマー、及びヘキサフルオロプロピレンのポリマー；ポリスルホン；ポリカーボネート；ポリフェニレントリルラバー；アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）ポリマー；及びポリオレフィン例えばポリプロピレンがある。

【0016】本発明は、従来の慣用的な技術によるコン

ディショニングを特に受けにくい材料例えばフッ素化されたポリマー材料及び種々なポリイミド例えばポリエーテルイミド（例えばゼネラルエレクトリック社のUlte m²）アモコのUdel²を含むポリスルホン；ポリエーテルスルホン例えばICI AmericaのVictrex²；ポリアリールスルホン例えばアモコのRadel²；ポリフェニルスルホン例えばフィリップス66のRyton²及びCelaneseのFortron²；芳香族ポリエステル樹脂例えばDartco, Inc.のXydar²；デュボンのRynite²及びゼネラルエレクトリックのLexan²；並びにCelaneseのVectra²を含む液晶ポリマーのコンディショニングに特に有効である。

【0017】誘電性基体の処理に関する本発明の方法を開始する前に回路基板の必要な貫通孔を、誘電体中に適当に洗浄にし前コンディショニングされた貫通孔として作ることができる。

【0018】また、本発明によるコンディショニングの前に基体を溶媒で基体の表面を膨潤させる前コンディショニングをすることができる。このことは本質的に疎水性及び/または表面の多孔度が非常に低いこれらのポリマー材料例えばフッ素化されたポリマー材料及び種々のポリイミド例えばポリエーテルイミドを使用する場合、特に望ましいことであるかもしれない。特定の有機溶媒にさらすと溶媒の取り込みと膨潤が起こり、次に表面上の金属の種及び無電解析出物の均一性が増加し、それにより、表面の最終的な金属の接着性が強化されそして接着の信頼性が改善される傾向がある。しかしながらこの工程は単に任意の工程であり、本発明により得られる改善された結果を達成するために必要不可欠のものではない。いくつかの適当な溶媒の例にはアミド（例えばN,N-ジメチルホルムアミド及びN-メチル-2-ピロリドン）、ニトリル（例えばアセトニトリル）、アミン（例えばトリエタノールアミン）、ジメチルスルホキサイド、プロピレンカーボネート及びγ-ブチロラクトンがある。N,N-ジメチルホルムアミドがポリエーテルイミドの前処理に特に適切である。代わりに表面を界面活性剤水溶液で前処理すると表面の湿潤性が改善される。適当な界面活性剤は有機リン酸エステルであるGafac RE 610（GAF社）である。

【0019】本発明によれば、基体は触媒金属塩又は金属錯体の水性又は非水性組成物で処理される。組成物は金属塩又は金属錯体を含む溶液又はコロイド分散液であることができ、好ましくは水溶液である。金属塩組成物は、スピンコーティング、スプレー又は浸漬のようないずれの既知の技術によっても適用される。溶液は有機又は水性であることができ、好ましくはメタノール、エタノール又はエチレングリコールのような有機のそれである。有機溶媒が好ましく、後で溶媒の除去を促進するために比較的高い蒸気圧のものが好ましい。酸性にした水溶液もまた金属塩又は金属錯体を溶解するのに適切である。

【0020】金属塩を含む組成物は、少なくとも約0.1 mMの濃度で好ましくは約0.1~5.0 mM、最も好ましくは約0.5~5 mMの濃度でこれを含む。使用される金属触媒の適当な金属カチオンにはパラジウム、白金、金、ルテニウム、銅及びニッケルのような貴金属がある。適当な金属塩には溶媒のリゲーションを伴って又はなしに塩化物、硫酸塩、臭化物及び硝酸塩があり、好ましくは塩化パラジウムであり、金属錯体の例としては、 $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CuIP}(\text{OCH}_3)_3$ が含まれる。金属塩組成物のかわりに従来技術分野で使用されていたパラジウム／すずコロイドは米国特許4,478,883に開示されているように使用することができ、開示はここでは文献によって組み込まれている。

【0021】本発明の好ましい態様によると、金属塩といっしょに使用される希釈液は金属塩の溶解による無電解浴の後の汚染を避けるために基体から除去される。

【0022】次に基体を還元剤及び無電解金属めっき浴と接触させる。本発明の好ましい態様によれば、還元剤と無電解金属めっき浴との接触は還元剤がめっき浴の一部であることで同時に行われる。無電解浴の中へ無電解浴の不安定性を生じ得る物質を持ち込まないことを確実にするため希釈液を除くのが好ましい。別々に又はめっき浴の一部として加えられる還元剤は触媒金属の金属カチオンを基体の表面上で、0価の金属状態に還元する。さらに、還元された金属は無電解めっき過程を触媒し、それにより基体の表面上に金属のめっきを生じる。還元剤の還元ポテンシャルは金属イオンから0価の金属への還元ポテンシャルよりもより卑でなければならない。適当な還元剤は無電解めっき浴に典型的に用いられるこれらのものを含み、そして好ましくは、ホルムアルデヒド、ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン、次亜リン酸ナトリウム、ホウ水素化ナトリウム、ヒドラジン又は還元された塩もしくは、キレート化された金属イオンを含む水性溶液もしくは化学的に例えば有機化合物とアリカル金属を反応させるかもしくは有機化合物を直接電気化学的に還元させることにより発生させる有機アニオン種を含む還元剤を含む有機溶媒を含む。

【0023】還元剤は還元剤それ自体又は電気化学的手段によってその場で生成させるものであってもよい。還元剤は化学反応、例えば、ベンゾインとカリウム-tert-ブトキシサイドの反応により発生させるか又はテトラキス(ジメチルアミノ)エチレンのような電子供与能力の強い化合物であることができる。

【0024】電気化学的に還元されて化学的な還元剤を提供する適当な有機化合物の例は下記の群の化合物を含むがこれに限定されるものではない：不飽和芳香族炭化水素(例えばアントラセン)、アルデヒド及びケトン(例えばベンズアルデヒド、ジベンゾイルメタン)、イミド(例えばN-n-ブチルフタルイミド、N,N'-ジ-n-ブチル-3,3',4,4'-ビフェニルテトラ

カルボキシリジイミド)、カルボジイミド(例えばビス-(p-クロロフェニルカルボジイミド)、芳香族複素環式窒素化合物(例えば9,10-ジアザフェナントレン)、無水物(例えば1,8-ナフタレンジカルボン酸無水物)、キノン(例えば9,10-アントラキノン)、4級芳香族窒素化合物(例えば臭化・1-エチルピリジニウム)、アゾメチン(例えばN-p-ビフェニルベンザルイミン)イモニウム塩(例えばN-エチル-N-メチルベンゾフェノンイモニウム塩)、アゾ化合物(例えば4,4'-アゾビフェニル)、アミノオキサイド(例えばアクリジンN-オキサイド)、ニトロ及びニトロソ化合物(例えば2-tert-ブチルニトロベンゼン)、及び有機金属化合物(例えばヨウ化ジビフェニルクロミウム(I))を含む。

【0025】ベンジル、9-フルオレン、ベンゾフェノン及びアントラセンは、本発明を遂行するに当たって還元されて化学的な還元剤を供給するのに適当な特定の化合物の例である。化合物はアノードとカソードを有する電気化学的セルに適用し、そして電圧を印加することによって還元させることができる。

【0026】化合物は電気化学的に又はバルク電気分解によって還元させることができる。典型的には、このことは焼結したガラス板又は約8 μm より小さい空孔を有するフリットで分割された区画を有する二槽セルを用いて行われる。塩橋又は半透膜もまた区画を分割するのに用いることができる。作用室は、白金、水銀又はステンレス鋼のような金属からなるカソード電極でおおわれる。アノード電極は、白金、炭素又はステンレス鋼のような導電体からなる。定電位操作のために適当な参照電極(例えばAg/0.1M AgNO₃)が作用室に設置される。セルを窒素又はアルゴンのような不活性ガスを注入チューブ及び一方向バルブを用いてパージすることができるか又は操作を不活性雰囲気下のグローブボックス中で行うことができる。

【0027】還元剤の電気化学的な発生は定電流、定電位又は、電圧制御電気分解のいずれかによって遂行される。典型的には定電位還元の電流密度の範囲は0.1~2 mA/cm²である。定電位モードでは還元は典型的にはカソードに、同じ参照電極で測定された有機化合物の還元電位よりもより卑(例えば50 mV又はそれ以上)の電位を印加することによって行われる。

【0028】カリウム-tert-ブトキシサイドのような化合物は芳香族ケトン及びアルコールと反応してアニオン種を形成することができる。例えばカリウム-tert-ブトキシサイドはベンゾインと反応しベンゾインジアニオンを形成する。

【0029】本発明の好ましい態様によれば、使用する還元剤は無電解金属めっき浴中に存在するそれであり、このことは工程のステップを削除し全工程を単純化する。

【0030】適当な無電解金属めっき浴はニッケル、銅、金、コバルト及びパラジウム無電解金属めっき浴を含み、ニッケル、銅が好ましく、そして銅が最も好ましい。典型的な銅無電解金属めっき浴及び、それらの塗布の方法は、米国特許3,844,799及び4,152,467に開示され文献によりここに組み込まれている。

【0031】銅無電解金属めっき浴は一般に、第二銅イオン源、還元剤、第二銅イオンの錯化剤及びpH調整剤を含む水性組成物である。めっき浴もまた典型的には、シアニドイオン源及び界面活性剤を含む。

【0032】第二銅イオン源は一般に硫酸銅(II)又は使用される錯化剤の第二銅塩である。亜硫酸銅(II)を使用するときは約3〜約15g/lの使用量が典型的であり、より典型的には約8〜約12g/lである。使用される最も一般的な還元剤はホルムアルデヒドで、典型的には約0.7〜約7g/lの量で、そしてより典型的には約0.7〜約2.2g/lの量で使用される。他の還元剤の例としてはホルムアルデヒド前駆体又は誘導体例えばパラホルムアルデヒド、トリオキサン、ジメチルヒダントイン、グリオキサル；ホウ水素化物例えばアルカリ金属ホウ水素化物(ホウ水素化ナトリウム及びカリウム)及び置換されたホウ水素化物例えばトリメトキシホウ水素化ナトリウム；ボラン例えばアミンボラン(イソプロピルアミンボラン及びモルホリンボラン)を含む。次亜リン酸塩還元剤は無電解ニッケル及び銅めっき浴に用いることができる。

【0033】いくつかの適当な錯化剤の例はロッシェル塩、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸塩のナトリウム(モノー、ジー、トリー及びテトラナトリウム)塩、ニトリロ四酢酸及びそのアルカリ塩、グルコン酸、グルコネート、トリエタノールアミン、グルコノール(ガンマ)ラクトン、変性されたエチレンジアミンアセテート例えばN-ヒドロキシホヒドロキシエチルエチレンジアミントリアセテートを含む。加えて、たくさんの他の適当な第二銅錯化剤が米国特許2,996,408、3,075,856、3,075,855及び2,938,805に提出されている。錯化剤の量は溶液中に存在する第二銅イオンの量に依存しており、一般には約20〜約50g/l又は3〜4倍モル過剰である。

【0034】めっき浴はまたコートする表面の濡れを補助する界面活性剤を含む。満足のいく界面活性剤は例えばGafac RE-610の商品名で入手できる有機リン酸エステルである。一般には、界面活性剤は約0.02〜約0.03g/lの量で存在する。加えて、浴のpHは一般に例えば、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムのような塩基化合物を望ましいpHにする望ましい量を加えて制御される。無電解めっき浴の典型的なpHは約11.6〜約11.8である。

【0035】また、めっき浴は普通シアニドイオンを含み、そして最も典型的にはリッターあたり約10〜約2

5ミリグラム含み、これは0.0002〜約0.0004モルの浴中のシアニドイオン濃度を提供する。加えてめっき浴は、従来技術分野でよく知られた、他の少量の付加物を含むことができる。

【0036】めっき浴は一般に1.06〜1.08の比重を持っている。加えて、浴の温度は典型的には約70°〜約80℃であり、さらに典型的には約70°〜約75℃である。さらに典型的なシアニドイオン濃度でのめっき温度の議論に関しては、米国特許3,844,799が参照される。

【0037】また、浴の酸素含有量は一般に約2ppm〜約4ppmに維持され、そして米国特許No. 4,152,467に議論されているように好ましくは約2.5〜約3.5ppmである。酸素含有量は浴への酸素及び不活性ガスの注入により制御される。

【0038】浴への全流量は一般に浴1000ガロンあたり約1〜約20SCFMでより典型的には浴1000ガロンあたり約3〜約8SCFMである。

【0039】還元剤及び無電解めっき浴と基体の接触は一般に約2秒〜約5分で好ましくは約5〜約15秒である。本発明の好ましい態様は、還元剤及び無電解めっき浴と基体の同時接触を含むものであるが、このようなステップは最初に基体を還元剤で接触させ、続いて無電解めっき浴に接触させ順に行うことができる。

【0040】次に基体は第二の金属塩組成物と接触させる。この第二の金属塩組成物は最初の金属塩組成物と同じであってもよいし、又は異なった触媒金属塩組成物であることもできる。好ましくは、触媒金属塩組成物は白金、パラジウム、ルテニウム、銀及び金のような貴金属の金属カチオンを含む。この接触は基体の表面上で無電解金属コーティングの酸化及び金属塩組成物の溶液又は分散液の中への移動と引き替えに0価の状態ではこれら金属の析出を生じる。換言すれば、このステップは例えば触媒金属塩組成物にさらされた上で触媒金属と置き換わる銅のような無電解金属析出物を生じる。好ましい塩は塩化パラジウムである。この処理の機能は、種つけ金属の量を増加させることにより触媒活性を強化し、その後の無電解めっき溶液中での数分間の浸漬により均一な無電解金属析出を可能にする。

【0041】この工程のステップは普通約10秒〜約5分、好ましくは約30秒〜約1分で完了する。

【0042】次に、基体を上記で検討したタイプのような無電解めっき浴にそして好ましくはニッケル又は銅無電解めっき浴でそして最も好ましくは銅無電解めっき浴に接触させることによりコートすることができる。この無電解めっきは普通約3〜約30分好ましくは約3〜約10分で行われる。コーティング速度は金属の厚さで1時間あたり約0.5〜約3ミクロンである。この無電解層はさらに別の無電解金属めっき、又は電気的金属めっき及びレジスト層を通してのサブエッチング又はバタ-

ン化した電気めっきのための金属ベース層として使用される。

【0043】本発明の別の態様によれば、導電性金属で満たされた誘電体材料をパターン又はスクリーン印刷などにより基体上に与えることができる。通常その組成物は約10〜約100 μ m好ましくは約10〜約20 μ mの厚さで供給される。導電性金属で満たされたポリマー材料は商業的に入手可能であり、そしてAchesonの銀／フェノール樹脂；三井の銅／フェノール樹脂及びEthoneの銅／エポキシ樹脂を含む。典型的な導電性金属は銅、銀、金、ニッケル、白金、パラジウム及びすずを含み、銅が好ましい。しかしながら、原子／イオンの酸化還元交換反応を行う金属充てん剤ならどれでも使用可能である。次いで金属粒子を含む表面を触媒金属塩を含む組成物例えば上記開示された触媒金属塩組成物、特にパラジウム、白金、ルテニウム、銀及び金で最も好ましくは塩化パラジウムのような触媒金属塩組成物と接触させる。この接触は典型的には約10秒〜約5分好ましくは約30秒〜約1分で行われる。この処理により金属充てん剤の酸化と引き替えに金属充てんされたポリマー材料上に0価の状態の触媒金属の析出を生じる。例えば、この処理の結果により銅又はスズ充てん剤が例えば塩化パラジウム溶液にさらされた上でパラジウム金属と置きかえられる。このステップは種又は触媒金属の量を増加させることにより金属充てん誘電性材料の触媒活性を強化し、次の無電解めっき浴中の浸漬でより均一な無電解金属析出物の形成を与える。

【0044】次に、本発明の好ましい態様により基体は吸着した0価でない金属塩又は金属錯体を除去するために脱イオン水ですすぐ。特に溶媒の取り込みと膨潤によりいくらかの金属塩が基体全体の表面に又は中に吸着することは避けられないことである。もし基体が完全にすげられなかったなら金属塩は基体の表面上で乾燥することができる。アルコール又は酸性化した水性溶液のような適当な溶液ですすぐことによって還元されていない金属塩は完全に除去されるであろう。一方、厚膜金属充てん誘電性材料中の還元された金属は残るだろう。このことは、より高い活性の触媒の種で基体をパターン化することにより、より信頼性が高く均一な析出物を生じ、基体のめっき金属とのよりよい接着を生じる。

【0045】次に基体は上記開示したタイプの無電解金属めっき浴好ましくはニッケル又は銅めっき浴最も好ましくは銅に望ましい厚さの金属を析出させるのに必要な時間の間さらすことができる。

【0046】加えて、もし望まれるなら、めっきした金属の均一性を十分に確実にするためには、金属塩組成物にさらし、すすぎ、そして無電解めっき浴にさらす上記処理段階を繰り返すことができる。

【0047】下記の実施例はさらに本発明を例証するためのものであって限定されるものではない。

【0048】実施例1

5インチ×5インチ×1/8インチ厚さのUltem[®]材料のサンプルをN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中に1分間浸しそして空気で乾燥した。それからそのサンプルをDMF中5mMのPdCl₂の溶液に約1分間浸しそして空気で乾燥した。次にそのサンプルを下記の組成を持つ無電解銅めっき浴中に置いた。CuSO₄約15.6gm、ロッシェル塩約60gm、NaOH約22gm、Gafac-RE-610約20mg及び水約1l。サンプルを約5分間めっきし、それから水ですすぎ乾燥した。この時点における表面の銅金属析出物は表面にわたって電氣的に連続ではない。サンプルをそれからPdCl₂/DMF溶液に約1分間浸し、次いで水ですすぎ空気乾燥した。サンプルを無電解銅めっき浴に3分間戻し、均一で電氣的に連続な銅析出物を生成した。

【0049】実施例2

5mMのPdCl₂/メタノール溶液を用いる外はUltemサンプルを実施例1のように操作した。

【0050】実施例3

ガラス充てんエポキシ(FR-4)基体を実施例2のように操作し、同様の銅析出物の結果を得た。

【0051】実施例4

補強したフッ素ポリマー材料RO2800TM(Rogers社)のサンプルを約5mMのPdCl₂/DMF溶液中に約3分間浸しそして空気乾燥した。それからそのサンプルを無電解銅浴に約15分間浸し、そして水ですすぎ空気乾燥した。一部分をPdCl₂/メタノール溶液中にさらに約3分間置き、メタノールで洗浄し、空気乾燥しそして約5分間無電解銅めっきし表面に連続的な銅析出物を生じた。

【0052】実施例5

Riston T168のフォトリソストのパターン化した層でコートしたエポキシFR-4基体のサンプルを下記のように処理した。：約5mMのPdCl₂/メタノール(MeOH)中に約1分間、空気乾燥、約5分間無電解銅、水洗浄、及び約5mM PdCl₂/メタノール中に約1分間。レジストを塩化メチレン洗浄ではがし、メタノール洗浄し次いで空気乾燥した。無電解銅浴に約20分間浸漬後、優秀な堅いめっき銅を析出した。

【0053】実施例6〜11

2インチ×4インチ×1/8インチのUltemの基体の5つのサンプルをそれぞれ約5mM PdCl₂/MeOH溶液に下記のように異なった長さの時間浸し：5秒、15秒、30秒、1分及び2分、次いで空気乾燥した。サンプルをそれから無電解銅めっき浴に(実施例1のように)約1分間浸し、水ですすぎそして空気乾燥した。二点接触を用いる電氣的な導電性テストをしたところPd/MeOH溶液に1分及び2分間さらしたサンプルだけが電氣的に連続な銅フィルムを与えることがわかった。

50 5秒、15秒及び30秒のPd/MeOHサンプルはそ

れから約20分間無電解銅めっきを追加するとすべてのサンプル上に均一な無電解銅フィルムが生じた。

【0054】実施例17~21

2インチ×4インチ×1/8インチのUlt em基体の5つのサンプルを約0.5mM PdCl₂/MeOH溶液中に下記: 5秒、15秒、30秒、1分及び2分の異なった長さの時間浸しそれから空気乾燥した。サンプルを無電解銅めっき浴(実施例1中のように)約1分間浸し、それから水ですすぎそして空気乾燥する。無電解銅めっき中で30分追加した後でさえもいずれのサンプルも表面の導電性を示さなかった。無電解銅浴に合計1時間さらした後、すべてのサンプルは電気的な導電性を示した。

【0055】実施例22~26

Ult em基体の五つのサンプルを0.1mM PdCl₂/MeOH溶液を用いる以外は実施例17~21に述べたように処理した。無電解銅溶液中1時間後でさえもこれらのサンプルも導電性の表面を示さなかった。

【0056】実施例27

サンプルを実施例1に述べたように調製した。このサンプルは酸性硫酸銅めっき溶液を用いて電気分解的に銅め

10

20

90°はく離試験のため2mmの線を銅フィルムの中にサブエッチした。5.8lb/インチの平均はくり値(最低は4.8lb/インチ)が得られた。

【0057】実施例28

2インチ×4インチ×1/8インチのUlt em基体を約5mM PdCl₂/MeOH溶液に約15秒間浸し、そして空気乾燥した。サンプルはそれから無電解銅めっき浴(実施例1中のように)に約15秒間浸し、そして水ですすぎ空気乾燥した。次いでサンプルを5mM PdCl₂/MeOH溶液に30秒間浸漬し、MeOHですすぎ、風乾した。Hysol SR 1020-45K材料の層はUlt em表面にスクリーンで適用し、10ミル幅の入口と10ミル幅の空間を有するパターン化された層を与える。サンプルはそれから無電解銅めっき浴にさらし、約1.4ミルの最終的なフィルムの厚さを得た。代わりにはんだマスク析出物ではライン間の漏電抵抗は10,000メガオーム以上であった。85℃/90%の相対湿度で250時間近接したラインに沿って10ボルトのDCバイアス後に抵抗は6,000メガオームに減少した。これはプリント回路基盤にとって許容できる抵抗値である。

フロントページの続き

- (72)発明者 デニス・アラン・カンフィールド
アメリカ合衆国ペンシルベニア州18801.
モントローズ、アール・デー1、ボックス
ス163
(72)発明者 アーサー・ユージーン・グレイアム
アメリカ合衆国ケンタツキー州40503、レ
キシントン、バサディーナドライブ634

- (72)発明者 ステイーブン・リーオウ・テイスデイル
アメリカ合衆国ニューヨーク州13850、ベ
スタル、ゲイツロード409
(72)発明者 アルフレッド・ビーベック
アメリカ合衆国ニューヨーク州12582、ス
トームビル、シーマンロード、アール・デ
イー ナンバー1